

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-302649

(P2000-302649A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁸ (参考)
A 6 1 K 7/06		A 6 1 K 7/06	4 C 0 8 3
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	4 J 0 2 7
220/34		220/34	4 J 1 0 0
290/06		290/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-117917
 (22) 出願日 平成11年4月26日 (1999. 4. 26)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
 (72) 発明者 斎藤 幸男
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
 式会社四日市事業所内
 (72) 発明者 川口 重興
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
 式会社四日市事業所内
 (74) 代理人 100097928
 弁理士 岡田 数彦

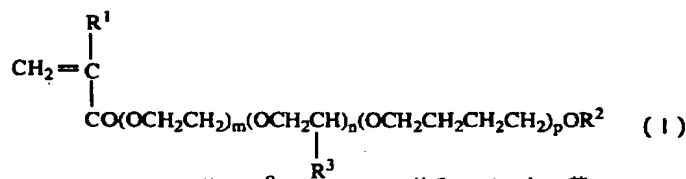
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料

(57) 【要約】

【課題】べたつき感を押さえ、しかも、違和感のない柔軟な感触と優れた髪のまとまり性を有する毛髪化粧料を提供する。

【解決手段】不飽和単量体由来であって且つイオン性を有する単位 (A) 10~39重量%と下記一般式 (I)



(式 (I) 中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は、1~4個の炭素原子を有する飽和のアルキル基、フェニル基または水素原子、R³は1~3個の炭素原子を有す

で示されるポリエーテル基含有不飽和単量体由来の単位 (B) 61~90重量%とを含有し、重量平均分子量が10,000~1,500,000である、カチオン性または両イオン性のポリマーを含有する。

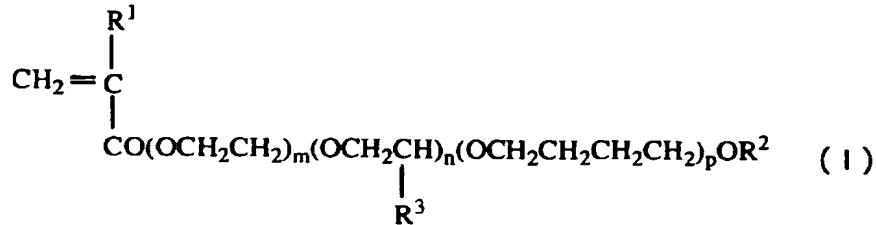
【化1】

る飽和のアルキル基、m、n、pは、それぞれ、0~100の整数を示し、m、n、pの和は12~100の整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和単量体由来であって且つイオン性を有する単位 (A) 10～39重量%と下記一般式

(I) で示されるポリエーテル基含有不飽和単量体由来の単位 (B) 61～90重量%とを含有し、重量平均分



(式 (I) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は、1～4個の炭素原子を有する飽和のアルキル基、フェニル基または水素原子、 R^3 は1～3個の炭素原子を有する飽和のアルキル基、 m 、 n 、 p は、それぞれ、0～100の整数を示し、 m 、 n 、 p の和は12～100の整数である。)

【請求項2】 単位 (A) がカチオン性単位で構成されている請求項1に記載の毛髪化粧料。

【請求項3】 単位 (A) が両イオン性単位で構成されている請求項1に記載の毛髪化粧料。

【請求項4】 単位 (A) がカチオン性単位とアニオン性単位との2種の単位で構成されている請求項1に記載の毛髪化粧料。

【請求項5】 単位 (A) がカチオン性単位とアニオン性単位と両イオン性単位との3種の単位で構成されている請求項1に記載の毛髪化粧料。

【請求項6】 両イオン性単位がカルボキシベタイン構造またはスルホベタイン構造を有する (メタ) アクリレート類由来の単位である請求項3又は5に記載の毛髪化粧料。

【請求項7】 その他の重合性不飽和単量体由来の単位 (C) を含有し且つその割合が29重量%以下である請求項1～6の何れかに記載の毛髪化粧料。

【請求項8】 単位 (C) の30～100重量%が炭素数1～24のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート由来の単位である請求項7に記載の毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、毛髪化粧料に関し、詳しくは、ポリエーテル基含有不飽和単量体を構成成分として有する特定のイオン性ポリマーを含有する毛髪化粧料に関する。本発明の毛髪化粧料は、違和感のない柔軟な感触と自然な髪のもたまり性を有する。

【0002】

【従来の技術】 整髪料に使用されるポリマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのビニルカ

子量が10,000～1,500,000である、カチオン性または両イオン性のポリマーを含有することを特徴とする毛髪化粧料。

【化1】

ルボン酸の中和物を親水成分とする共重合体であるアニオン性ポリマー (特開昭49-14647号、特開平3-206023号公報など)、ビニルピロリドン等を親水成分とする共重合体であるノニオン系ポリマー (特開昭59-217708号公報など)、カルボキシベタイン部を親水成分とする共重合体である両性イオンポリマー等 (特開昭51-9732号、特開昭55-104209号、特開昭61-258804号、特開平2-30110号) が知られており、広く使用されている。

【0003】 しかしながら、上述の各イオン性ポリマーは、強固なフィルムを形成するため、仕上がり感が硬く、更に、これらのフィルムが存在することに依る仕上がり時の違和感がある。これに対し、上述の各イオンポリマーに、可塑剤、油脂類、シリコンオイルやこれらの誘導体などを添加し、柔軟性を付与する試みも行われているが、可塑剤などが少量の場合は柔軟性は不十分であり、可塑剤などを入れ過ぎた場合は手や洋服への油汚れを惹起する。

【0004】 本出願人は、上記の問題点を解決するため、セツト性があり、柔軟な感触を与える樹脂として、特定量のポリエーテル基含有ポリマーを含有してなる毛髪化粧料組成物を提案した (特開平7-285831号公報)。

【0005】 しかしながら、近年は流行の変遷に伴い、更に違和感がなく、しかも、髪其自然なまとまりが良く、自由に髪スタイルが変えられる毛髪化粧料が求められており、上述のポリエーテル基含有ポリマーでは不十分である。

【0006】

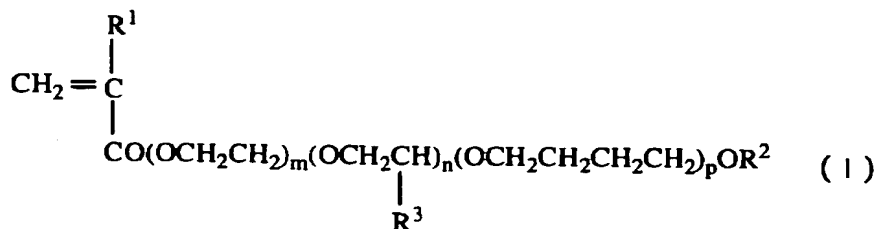
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、べたつき感を押さえ、しかも、違和感のない柔軟な感触と優れた髪のもたまり性を有する毛髪化粧料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、特開平7-285831号公報に記載の発明を更に改良し、ポリエーテル基の数とポリマーの組成を限定して得られる、

カチオン又は両イオン性を有する特定のポリマーによるならば、上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得、本発明の完成に至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、不飽和単量体由来であって且つイオン性を有する単位 (A) 10～39重量%と下記一般式 (I) で示されるポリエーテル基



【0010】(式 (I) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は、1～4個の炭素原子を有する飽和のアルキル基、フェニル基または水素原子、 R^3 は1～3個の炭素原子を有する飽和のアルキル基、 m 、 n 、 p は、それぞれ、0～100の整数を示し、 m 、 n 、 p の和は12～100の整数である。)

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の毛髪化粧料に使用するカチオン性または両イオン性のポリマーは、不飽和単量体由来であって且つイオン性を有する単位 (A) と前記一般式 (I) で示されるポリエーテル基含有不飽和単量体由来の単位 (B) とを含有し、所望により、その他の重合性不飽和単量体由来の単位 (C) を含有する。

【0012】先ず、上記の単位 (A) について説明する。単位 (A) は、それが有するイオン性の観点から、カチオン性単位または両イオン性単位で構成することが出来るが、その他、カチオン性単位とアニオン性単位との2種の単位で構成させることも出来る。この場合、得

含有不飽和単量体由来の単位 (B) 61～90重量%とを含有し、重量平均分子量が10,000～1,500,000である、カチオン性または両イオン性のポリマーを含有することを特徴とする毛髪化粧料に存する。

【0009】

【化2】

られるイオン性は、ポリマー全体として両イオン性である。また、単位 (A) は、カチオン性単位とアニオン性単位と両イオン性単位との3種の単位で構成することも出来る。

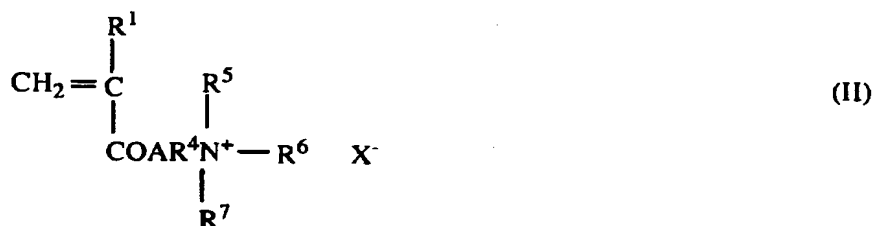
【0013】単位 (A) の上記のイオン性は、原料として使用する不飽和単量体に基づく場合の他、共重合における変性処理に基づく場合とがある。そして、単位

(A) を構成する不飽和単量体としては、次の化合物が挙げられる。

【0014】(a) カチオン性不飽和単量体：カチオン性不飽和単量体としては、例えば、下記一般式 (II) で示される(メタ)アクリル酸の誘導体、アリル化合物のアンモニウム誘導体であるジアリルジアルキルアンモニウム化合物(但し、アルキル基の炭素数は1～12である)が挙げられる。

【0015】

【化3】



【0016】(式 (II) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^4 は炭素数1～4のアルキレン基、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基、 R^7 は、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、ベンジル基または脂肪酸エステル残基、Aは-O-基または-NH-基、 X^- は対アニオンを示す。)

【0017】一般式 (II) で示されるカチオン性不飽和単量体の第四級アンモニウムの具体例としては、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウム、N-(メタ)アクリロイルアミノ

プロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウム、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチル-N-エチルアンモニウム、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチル、N-ベンジルアンモニウム、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジエチル-N-メチルカルボキシエチルアンモニウム等が挙げられ、対アニオンの具体例としては、クロルイオン、ブロムイオン、メチルサルフェートイオン、エチルサルフェートイオン、乳酸イオン等が挙げられる。

【0018】そして、一般式 (II) で示されるカチオン

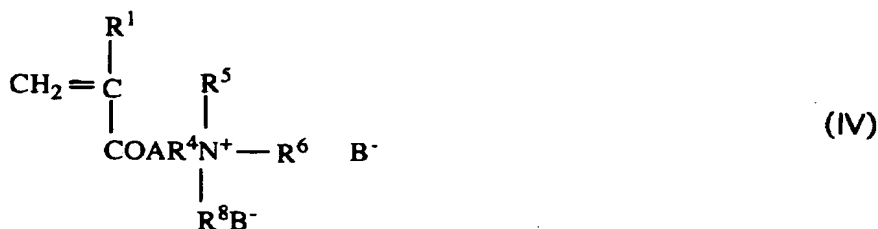
性不飽和単量体の具体例としては、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルN-エチルアンモニウムエチルサルフェート、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチル、N-ベンジルアンモニウムクロライド、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジエチル-N-メチルカルボキシエチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0019】上記のカチオン性不飽和単量体に代え、それぞれの前駆体である下記一般式 (III) で示される (メタ)アクリル酸のアミン誘導体もしくはアミド誘導体ま



【0022】(式 (III) 中、 R^1 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、Aは、式 (II) と同様の意味を持つ。)

【0023】一般式 (III) で示される不飽和単量体の具体例としては、ジメチルアミノエチル (メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル (メタ)アクリルアミド等が挙げられる。



【0026】(式 (IV) 中、 R^1 は、水素原子またはメチル基、 R^4 及び R^8 は、それぞれ、炭素数1~4のアルキレン基、 R^5 及び R^6 は、それぞれ、炭素数1~4のアルキル基、Aは-O-基または-NH-基、 B^- は、 $-\text{COO}^-$ または $-\text{SO}_3^-$ を示す。)

【0027】一般式 (IV) で示される不飽和単量体の具体例としては、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウム-N-メチルカルボキシレート、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピル、N, N-ジメチルアンモニウム-N-メチルカルボキシレート、N-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジエチルアンモニウム-プロパンスルホネート等が挙げられる。

【0028】上記の両イオン性不飽和単量体に代え、そ

たはジアルキルモノアルキルアミン化合物を使用し、共重合後に酸による中和またはカチオン化剤を反応させることによりカチオン化されたポリマーを得ることも出来る。

【0020】カチオン化剤としては、例えば、メチルクロライド、エチルクロライド、ラウリルクロライド、メチルアイオダイド、ブチルブロマイド等のハロゲン化アルキル化合物；ベンジルクロライド等のハロゲン化ベンジル化合物；モノブrom酢酸メチル、モノクロル酢酸エチル、モノクロルプロピオン酸エチル等のモノハロゲン化脂肪酸エステル化合物；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸などのジアルキル硫酸化合物などが挙げられる。

【0021】

【化4】

【0024】(b) 両イオン性不飽和単量体：両イオン性不飽和単量体は、同一分子中にカチオン性、アニオン性の両イオン性基を有する不飽和単量体であって、例えば、下記一般式 (IV) で示される (メタ)アクリル酸の誘導体が挙げられる。

【0025】

【化5】

の前駆体である前記一般式 (III) で示される (メタ)アクリル酸のアミン誘導体またはアミド誘導体を共重合した後、両性化剤を反応させて両性イオン化されたポリマーを得ることも出来る。

【0029】両性化剤としては、例えば、モノブrom酢酸ナトリウム、モノクロル酢酸カリウム、モノクロルプロピオン酸リチウム、モノクロル酢酸とアンモニア、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン等との中和物などのモノハロゲン化脂肪酸の塩；プロピオラクトン等のラクトン類；プロパンスルホン等のサルトン類；プロピオホスファイド等のホスファイド類などが挙げられる。

【0030】(c) カチオン性不飽和単量体とアニオン性不飽和単量体との併用：ポリマーに両イオン性を付与

する方法として、上記の(b)両イオン性不飽和単量体を使用する以外に、カチオン性不飽和単量体とアニオン性不飽和単量体を併用し、共重合する方法を探ることも出来る。この場合、カチオン性不飽和単量体として、前述の(a)カチオン性不飽和単量体が使用される。

【0031】併用するアニオン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸単量体；不飽和多塩基酸無水物(例えば無水コハク酸、無水フタル酸など)とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとのハーフエステル；スチレンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基を有する単量体；アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ2-アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート等のリン酸基を有する単量体などが挙げられる。

【0032】上記のアニオン性不飽和単量体は、酸のまま若しくは部分中和または完全中和して使用することが

出来る、酸のまま共重合に供した後に部分中和または完全中和することも出来る。中和に使用する塩基物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジー、トリーエタノールアミン、トリエチルアミン、モルホリン、アミノメチルプロパノール、アミノエチルプロパンジオール等のアミン化合物などが挙げられる。

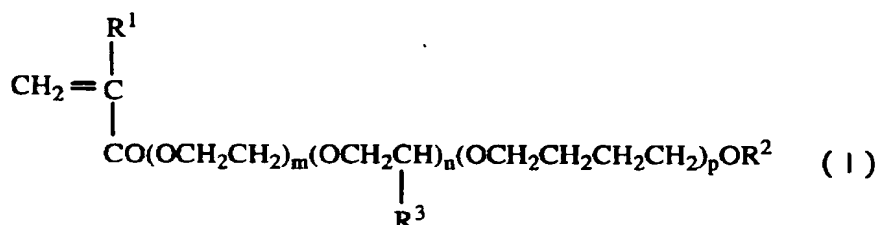
【0033】カチオン性不飽和単量体とアニオン性不飽和単量体との使用比率は、モル比率で1/10~10/1の範囲であることが好ましい。

【0034】単位(A)を構成するイオン性不飽和単量体の使用量は10~39重量%使用される。10%未満では毛髪に対する親和性や、水に対する溶解性が不十分となる。

【0035】次に、前記の単位(B)について説明する。単位(B)は下記一般式(1)で示されるポリエーテル基含有不飽和単量体に由来する。

【0036】

【化6】



【0037】(式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は、1~4個の炭素原子を有する飽和のアルキル基、フェニル基または水素原子、R³は1~3個の炭素原子を有する飽和のアルキル基、m、n、pは、それぞれ、0~100の整数を示し、m、n、pの和は12~100の整数である。)

【0038】一般式(1)において、ポリエーテル基のm、n、pの総和は、好ましくは15~100の範囲である。m、n、pの総和が12より少ない場合は柔軟性を付与するがよりべたつき感が強くなる。一方、m、n、pの総和が100を超える場合は、柔軟性の付与効果は大きく向上せず、また、純度の高い当該不飽和単量体の合成が困難となるため不利である。

【0039】一般式(1)で示されるポリエーテル基含有不飽和単量体は、ポリエーテル化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル化反応により得ることが出来る。ポリエーテル基を有する不飽和単量体に代え、その前駆体である(メタ)アクリル酸の形で共重合に供し、その後、ポリエーテル化合物をエステル化反応することも可能である。

【0040】一般式(1)で示されるポリエーテル基含有不飽和単量体は、市販品としても入手でき、ポリエー

テルのm、n、pの値により各種シリーズ化されている。例えば、共栄社化学(株)より「ライトエステル041MA」、日本油脂(株)より「ブレンマーPME-4000」、「55PET-800」、「NKH-5050」、新中村化学工業(株)より「NKエステル14G」、「NKエステル23G」、東邦化学工業(株)より「ME-100」等の商品が市販されている。

【0041】単位(B)を構成するポリエーテル基含有不飽和単量体の使用量は、単位(A)を構成する不飽和単量体との合計量に対し、61~90重量%である。上記の使用量が61重量%より少ない場合は、得られるポリマーの柔軟性が求められるレベルに達せず、毛髪に適応した際にどうしても違和感が残る。一方、上記の使用量が90重量%を超える場合は、前述のイオン性不飽和単量体の割合が少なくなり、髪に対する親和性が低下する。

【0042】前記の単位(C)を構成するその他の重合性不飽和単量体としては、アクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。

【0043】上記の重合性不飽和単量体の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソ

ブチル（メタ）アクリレート、ターシャリーブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、オレイル（メタ）アクリレート等の炭素数1～24の飽和および不飽和のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0044】また、その他には、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシブチル（メタ）アクリレート、ペンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ダイアセトンアクリルアミド等の（メタ）アクリル酸誘導体；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族系不飽和単量体；N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル等のビニル系不飽和単量体などが挙げられる。

【0045】上記の中では、（メタ）アクリル酸のアルキルエステルが好適に使用され、その他の重合性単量体中の30～100重量%の割合で使用することが好ましい。

【0046】単位（C）を構成するその他の不飽和単量体の使用量は、好ましくは29重量%以下とされ、その下限は通常0.1重量%とされる。上記の使用量が29重量%を超える場合は、必然的に、単位（A）及び

（B）の割合が低下するため、所望のソフトな感触が得られない。

【0047】前記のカチオン性または両イオン性のポリマーを得るための不飽和単量体の共重合反応は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知のラジカル重合法により行うことが出来る。本発明の好ましい態様においては、溶液重合法が採用される。そして、所定量の重合性不飽和単量体を溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、窒素気流下に50～120℃に加熱攪拌する方法によって行なわれる。

【0048】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。溶媒としては、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ブチルセロソルブ等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル類が好ましく、また、これら溶媒は適宜に2種以上を混合使用してもよい。溶媒の使用量は、生成共重合体溶液のポリマー濃度が10～65重量%となる量が好ましい。

【0049】重合に際し、単量体および重合開始剤は、その全種類および全量を重合開始当初から重合系に存在させるのが一般的であるが、それらの種類および/または量に関して分割添加方法を使用することも出来る。得

られる共重合体の分子量は、重量平均分子量で10,000～1,500,000の範囲であることが必要である。分子量の制御は、重合温度、重合開始剤の種類および量、エタノール、イソプロパノール等の連鎖移動性のある溶媒の使用量、ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤の使用など、重合条件を適宜選択することにより行なうことが出来る。

【0050】前述の様に、本発明においては、イオン性不飽和単量体の前駆体を使用し、共重合後にカチオン化剤および/または両性化剤で処理してイオン性ポリマーを得ることが出来る。この場合の両性化剤またはカチオン化剤の使用量は、化学量論の等モル量の70～130%が好ましい。また、両性イオン化反応に、例えば、モノブROM酢酸ナトリウム、モノクロル酢酸カリウム等の塩を副生する両性化剤を使用した場合は、必要に応じ、副生塩を濾過、遠心分離などで分離除去し、更にイオン交換処理で溶存塩を除去してもよい（特開昭55-104209号公報、特開昭61-258804号公報参照）。

【0051】得られたイオン性ポリマーは、製造されたポリマー溶液をそのまま使用してもよいし、製造されたポリマー溶液から回収された固形状ポリマーを使用してもよい。固形状ポリマーは、溶媒の蒸発除去または貧溶媒の添加などの方法で容易に回収することが出来る。また、必要に応じて行うイオン性ポリマーの臭気改善は、溶液状態では臭気成分の溶媒との共沸溜去の他、活性炭、活性白土、ゼオライト等の吸着剤による吸着除去などにより行うことが出来る。また、固体状態では加温減圧除去、エーテル類などの溶媒による抽出などにより行うことが出来る。

【0052】本発明の毛髪化粧料は、上記のようにして得られたイオン性ポリマーを含有することを特徴とする。そして、イオン性ポリマーを含有するために使用する化粧料用媒体の種類により、本発明の毛髪化粧料は、種々の形態（組成物）を採り得る。具体的には、シャンプー、リンス、トリートメント、パーマメントウェーブ液などの使用後に洗髪除去する毛髪化粧料、マスカラ、エアゾール方式ヘアスプレー、ポンプ方式ヘアスプレー、泡状整髪料、セットローション、ヘアリキッド、ヘアジェル、ヘアクリーム、ヘアオイル等の使用後に洗髪除去しない毛髪セット剤などが挙げられる。本発明においては、使用後に洗髪除去しない整髪化粧料が好ましい。

【0053】イオン性ポリマーの含有量は、化粧料用媒体に対し0.1～10重量%の範囲が好ましい。含有量が0.1重量%より少ない場合は、本発明におけるイオン性ポリマーの効果が十分に発揮されず、10重量%を超える場合は、毛髪に対する本発明のポリマーの付着量が増大し、却って本発明におけるイオン性ポリマーの効果を阻害することとなる。

【0054】上記の化粧料用媒体とは、前記各種形態の毛髪化粧料を構成する溶媒および噴射剤として使用される液化ガス及びガスを言う。溶媒としては、水その他、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等の一価、二価のアルコール類などの親水性溶媒、イソパラフィン、環状シリコン等の疎水性溶媒がある。液化ガスとしては、液化石油ガス、ジメチルエーテル、ハロゲン化炭化水素などがあり、ガスとしては、二酸化炭素ガス、窒素ガス等がある。

【0055】更に、本発明の毛髪化粧料には公知の添加剤を添加使用してもよく、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、増泡剤、増粘剤、乳濁剤、シリコン系重合体、その化学修飾物、油脂類、保湿剤、可塑剤、染料や顔料などの着色剤、殺菌剤、香料などが挙げられる。

【0056】上記の中では、特にシリコン系重合体およびその化学修飾物は、本発明で使用するイオン性ポリマーのべたつきを抑制し、更に、ソフトな感触を与える点で好ましい。これらのシリコン系重合体は、イオン性ポリマーに対し、通常0.1～100重量%、好ましくは1～40重量%の範囲で使用される。ここで、適切なシリコン系重合体は、有意の蒸気圧を示さない不揮発性の重合体であり、25℃で約5～1,000,000センチストークスの粘度を有する。斯かるシリコン系重合体には、ポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、ポリエーテルシロキサンコポリマー等がある。

【0057】

【実施例】以下、実験例により本発明をより具体的に説明する。なお、製造例中の部および%は重量基準で表し、実施例中の部および%は有効成分換算した重量基準で表す。

【0058】製造例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入管および攪拌装置を取り付けた5口フラスコに、ジメチルアミノエチルメタクリレート10部、ポリエチレングリコール系メタクリレートモノマー（新中村化学工業（株）製「NKエステルM-230G」）、前記一般式（I）に於いて、 R^1 =メチル基、 R^2 =メチル基、 $m=23$ 、 $n=0$ 、 $p=0$ である化合物）75部、メチルメタクリレート15部、エタノール100部を入れ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと略す）0.2部を加え、窒素気流下80℃で還流加熱し、4時間後にAIBN0.5部を加え、更に、4時間共重合を行った。なお、ポリエチレングリコールを標準物質とし、ゲルパーミネーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量は360,000であった。

【0059】次いで、ジメチルアミノエチルメタクリレートと等モル量のモノクロロ酢酸の2-アミノ-2-メ

チルプロパノール中和物の40%無水エタノール溶液を滴下ロートにて上記のフラスコに滴下し、更に、窒素気流下80℃で8時間還流加熱し、両性化反応を行い、255部のポリマー溶液を得た。次いで、エタノールで希釈し、ポリマーの有効成分含量30%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を「P-1」とする。なお、参考のため、上記の結果を表1及び2に示した。

【0060】製造例2

製造例1と同様のフラスコに、N-メタクリロイルアミノプロピル-N,N-ジメチル-N-エチルアンモニウムエチル硫酸塩25部、ポリエチレングリコール系メタクリレートモノマー（東邦化学工業（株）製「ME-100」）、前記一般式（I）に於いて、 R^1 =メチル基、 R^2 =メチル基、 $m=22$ 、 $n=0$ 、 $p=0$ である化合物）75部、ステアрилメタクリレート5部、無水アルコール150部を入れ、AIBN1.0部を加え、窒素気流下80℃で還流加熱し、8時間共重合を行った。なお、ポリエチレングリコールを標準物質とし、ゲルパーミネーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量は180,000であった。また、製造例1と同様に求めたポリマーの有効成分は40%であった。次いで、エタノールで希釈し、ポリマーの有効成分含量30%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を「P-2」とする。

【0061】製造例3

製造例1と同様のフラスコに、ジメチルアミノエチルメタクリレート15部、ポリエチレングリコール系メタクリレートモノマー（東邦化学工業（株）製「ME-100」）、前記一般式（I）に於いて、 R^1 =メチル基、 R^2 =メチル基、 $m=22$ 、 $n=0$ 、 $p=0$ である化合物）75部、イソブチルメタクリレート10部、無水アルコール100部を入れ、AIBN0.1部を加え、窒素気流下80℃で還流加熱し、8時間共重合を行った。得られたポリマーの重量平均分子量は540,000であった。

【0062】次いで、ジメチルアミノエチルメタクリレートと等モルのモノクロロ酢酸カリウム40%無水エタノール懸濁液を滴下ロートにてフラスコに滴下し、更に、窒素気流下80℃で還流加熱して12時間両性化反応を行った。得られた粘調懸濁液をエタノールで希釈した後、濾過器にて濾過した。そして、得られた濾液を再生済みカチオン交換樹脂（三菱化学社製「ダイヤイオンPK-220」）、再生後に無水エタノールで系を置換した樹脂）が充填されたカラムに通し、更に、再生済みアニオン交換樹脂（三菱化学社製「ダイヤイオンPA-416」）、再生後に無水エタノールで系を置換した樹脂）が充填されたカラムに通した。次いで、70℃で溶媒を減圧留去し、固形分を調整して有効成分30%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を「P-3」とする。

【0063】製造例4

製造例1と同様のフラスコに、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムN-プロパンサルホネート15部、ポリエチレングリコール・ポリテトラエチレングリコール系メタクリレートモノマー（新中村化学工業（株）製「ブレンマー55PET-800」，前記一般式（I）に於いて、 R^1 =メチル基、 R^2 =メチル基、 $m=10$ 、 $n=0$ 、 $p=5$ である化合物）75部、イソブチルメタクリレート10部、エタノール150部を入れ、AIBN1.0部を加え、窒素気流下80℃で還流加熱し、8時間共重合を行った。なお、ポリエチレングリコールを標準物質とし、ゲルパーミネーションクロマトグラフで測定した重量平均分子量は220,000であった。また、製造例1と同様に求めたポリマーの有効成分は40%であった。次いで、エタノールで希釈し、ポリマーの有効成分含量30%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を「P-4」とする。

【0064】製造例5

製造例1と同様のフラスコに、ジメチルアミノエチルメタクリレート15部、アクリル酸3部、ポリエチレングリコール系メタクリレートモノマー（日本油脂（株）製「ブレンマーPME-4000」，前記一般式（I）に於いて、 R^1 =メチル基、 R^2 =メチル基、 $m=99$ 、 $n=0$ 、 $p=0$ である化合物）77部、イソブチルメタクリレート5部、エタノール100部を入れ、AIBN0.2部を加え、窒素気流下80℃で還流加熱し、8時間共重合を行った。得られたポリマーの重量平均分子量は320,000であった。次いで、温度を50℃まで冷却し、ジメチルアミノエチルメタクリレートと等モルのジエチル硫酸40%無水エタノール液を滴下ロータにてフラスコに滴下し、更に、窒素気流下60℃で6時間カチオン化反応を行った。次いで、固形分を調整して有効成分30%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を「P-5」とする。

【0065】製造例6

製造例1と同様のフラスコに、ジメチルアミノエチルメ

タクリレート50部、ポリエチレングリコール系メタクリレートモノマー（新中村化学工業（株）製「M-90G」，前記一般式（I）に於いて、 R^1 =メチル基、 R^2 =メチル基、 $m=9$ 、 $n=0$ 、 $p=0$ である化合物）30部、イソブチルメタクリレート20部、エタノール100部を入れ、AIBN0.2部を加え、窒素気流下80℃で還流加熱し、8時間共重合を行った。得られたポリマーの重量平均分子量は120,000であった。

【0066】次いで、ジメチルアミノエチルメタクリレートと等モルのモノクロロ酢酸カリウム40%無水エタノール懸濁液を滴下ロータにてフラスコに滴下し、更に、窒素気流下80℃で還流加熱して12時間両性反応を行った。得られた粘調懸濁液をエタノールで希釈した後、濾過器にて濾過した。そして、得られた濾液を製造例3と同様にイオン交換樹脂（RIE）で処理した。次いで、70℃で溶媒を減圧留去し、固形分を調整して有効成分30%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を「P-6」とする。

【0067】製造例7

製造例1と同様のフラスコに、ジメチルアミノエチルメタクリレート50部、イソブチルメタクリレート50部、無水アルコール150部を入れ、AIBN0.2部を加え、窒素気流下80℃で還流加熱し、8時間共重合を行った。得られたポリマーの重量平均分子量は120,000であった。次いで、ジメチルアミノエチルメタクリレートと等モルのモノクロロ酢酸カリウム40%無水エタノール懸濁液を滴下ロータにてフラスコに滴下し、更に、窒素気流下80℃で還流加熱して12時間両性反応を行った。得られた粘調懸濁液をエタノールで希釈した後、濾過器にて濾過した。そして、得られた濾液を製造例3と同様にイオン交換樹脂（RIE）で処理した。次いで、70℃で溶媒を減圧留去し、固形分を調整して有効成分30%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を「P-7」とする。

【0068】

【表1】

製造例	(A):不飽和単量体由来のイオン性を有する単位	(B):ポリエーテル基含有不飽和単量体由来の単位	(C):その他の重合性不飽和単量体由来の単位
P-1	ジメチルアミノエチルメタクリレートのベタイン化物 (19.4)	ポリエチレングリコール系メタクリレート 「NKエステルM-230G」 m=23,n=0,p=0 (67.2)	MMA (13.4)
P-2	N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル-N-エチルアンモニウム の硫酸塩 (25)	ポリエチレングリコール系メタクリレート 「ME-100」 m=22,n=0,p=0 (70)	StMA (5)
P-3	ジメチルアミノエチルメタクリレートのベタイン化物 (19.3)	ポリエチレングリコール系メタクリレート 「ME-100」 m=22,n=0,p=0 (71.2)	i-BMA (9.5)
P-4	N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル-N-エチルアンモニウム-N-ブドウ ンアルコール (15)	ポリエチレングリコール系メタクリレート 「アレンマ-55PET-800」 m=10,n=0,p=5 (75)	i-BMA (10)
P-5	ジメチルアミノエチルメタクリレートのオキソ ン化物 (25.9) アクリル酸 (2.6)	ポリエチレングリコール系メタクリレート 「アレンマ-PME-4000」 m=99,n=0,p=0 (67.1)	i-BMA (4.4)
P-6	ジメチルアミノエチルメタクリレートのベタイン化物 (57.8)	ポリエチレングリコール系メタクリレート 「M-90G」 m=9,n=0,p=0 (25.3)	i-BMA (16.9)
P-7	ジメチルアミノエチルメタクリレートのベタイン化物 (57.8)	-	i-BMA (42.2)

【0069】

【表2】

製造例	後変性の有無	重量平均分子量	希釈剤
P-1	両性化处理	360,000	イタノール 30wt%
P-2	無し	180,000	イタノール 30wt%
P-3	両性化处理 R I E 処理	540,000	イタノール 30wt%
P-4	無し	220,000	イタノール 30wt%
P-5	カチオン化处理	320,000	イタノール 30wt%
P-6	両性化 R I E 処理	120,000	イタノール 30wt%
P-7	両性化 R I E 処理	120,000	イタノール 30wt%

【0070】実施例1

ポリマー溶液「P-1」を下記処方のポンプスプレーの形態で毛髪にスプレー塗布使用したところ、柔軟な仕上がり感で、違和感の無い良好な使用感触を示した。また、指通しも良く、良好な洗髪性を示した（表8）。なお、各評価方法については後述する。

【0071】実施例2～5

ポリマー溶液「P-2」、「P-3」、「P-4」、「P-5」を使用し、実施例1と同様にポンプスプレー形態で評価した結果、「P-1」と同様に毛髪化粧料として良好な性能を示した（表8）。

【0072】比較例1及び2

ポリマー溶液「P-6」と「P-7」をそれぞれ使用し、実施例1と同様にポンプスプレー形態で評価した結

果、セット力は十分であるものの、柔軟な仕上がり感触、良好な使用感触の点で性能的に不十分であった（表8）。

【0073】実施例6

ポリマー溶液「P-3」を下記処方のポンプスプレーの形態で毛髪にスプレー塗布使用したところ、べたつきの少ない柔軟な仕上がり感で、違和感の無い良好な使用感触を示した。また、指通しも良く、良好な洗髪性を示した（表8）。

【0074】上記の実施例および比較例で使用したポンプスプレー処方および評価方法は次の通りである。

【0075】

【表3】

＜ポンプスプレー処方＞

成 分	重量部
ポリマー（有効成分として）	3
水	20
ポリ(オキシエチレン・ポリオキシプロピレン)・メチルポリシロキサン (東レ・ウーコン・シリコン(株) 製「SH3749」)	20
エタノール	残部
合計	100

【0076】＜評価方法＞

(1) 柔軟性：15cm、1.3gのくせのない毛髪に、ポンプスプレーの形態で毛髪に一定量スプレー塗布し、直ちに、幅2cmに整え乾燥し、23℃/60%RHの恒温恒湿の条件に放置する。次に、65mm間隔の

支持台上に置き、毛束の中央を一定速度で曲げ、最大荷重を測定する。そして、次の基準で評価する。

【0077】

【表4】

最大荷重50g未満	柔軟性が良好であり、ポリマー的な違和感が少ない。
最大荷重50～100g未満	柔軟性はあるが、ポリマー的な違和感が残る。
最大荷重100g以上	柔軟性が無く、ポリマーの違和感がある。

【0078】(2) べたつき：ポリエステルフィルム上に試料溶液（ポンプスプレー処方溶液）を200ミクロンのアプリケーターで塗布した後乾燥し、23℃/60%RHの恒温恒湿の条件に放置する。次に、このシートを1cmの幅に切断し、塗布面をガラス板に貼り付け、

一定圧力で圧着し、剥離して最大荷重を測定する。そして、次の基準で評価する。

【0079】

【表5】

最大荷重1g未満	べたつきがない。
最大荷重1g以上40g未満	若干のべたつきを感じる。
最大荷重40g以上	べたつきが強く感じられる。

【0080】(3) 指通し性：23cm、2gのくせのない毛髪に、ポンプスプレーの形態で毛髪に一定量スプレー塗布し、直ちに、直径2cmのカーラーに巻き乾燥させる。次に、カーラーからはずした毛髪を、23℃/

60%RHの恒温恒湿の条件に放置し、指を通した際の引っかかりの有無を次の3段階に評価する。

【0081】

【表6】

○	抵抗無く、スムーズに指が通る。
△	抵抗が若干あるが、指が通る。
×	指を通すにはかなりの抵抗がある。

【0082】(4) 洗髪性：有効成分として5重量%のポリマーを含むポンプスプレーを使用し、セット力と同様に操作し得られたカールした毛髪を、40℃の保温したドデシルアルコールエトキシレート(3EO)/硫酸塩の10%水溶液で洗浄し、40℃の温水でよく濯ぐ。

風乾後、毛髪に残存しているポリマーを目視および指覚により次の3段階に評価する。

【0083】

【表7】

○	抵抗無く、スムーズに指が通る。
△	抵抗が若干あるが、指が通る。
×	指を通すにはかなりの抵抗がある。

【0084】

【表8】

	ポリマー	柔軟性 (最大荷重：g)	べたつき (最大荷重：g)	指通し性	洗髪性
実施例1	P-1	25	10	○	○
実施例2	P-2	10	10	○	○
実施例3	P-3	10	30	○	○
実施例4	P-4	30	20	○	○
実施例5	P-5	30	5	○	○
実施例6	P-3	10	3	○	○
比較例1	P-6	90	3	△	○
比較例2	P-7	150	0	×	○

【0085】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、べたつき感を押さえ、しかも、違和感のない柔軟な感触と優れた

髪のもたまり性を有する毛髪化粧料が提供され、本発明の価値は大きい。

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月26日(1999. 4. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【化5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB052 AC102 AD091 AD092
 AD132 AD162 BB34 BB35
 CC32 EE06 EE07 EE28
 4J027 AC01 AC02 AC06 BA02 BA03
 BA04 BA05 BA06 BA07 BA08
 BA11 BA13 BA15 BA16 CB03
 CB09 CD00
 4J100 AB07R AJ01R AJ02R AJ08R
 AJ09R AK32R AL08P AL08Q
 AL08R AL09R BA02P BA04P
 BA09P BA31Q BA32Q BA56R
 BC43P CA04 CA05 DA01
 JA61

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-302649

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

A61K 7/06
C08F 20/18
C08F220/34
C08F290/06

(21)Application number : 11-117917

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 26.04.1999

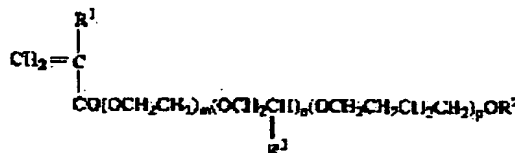
(72)Inventor : SAITO YUKIO
KAWAGUCHI SHIGEOKI

(54) HAIR COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hair cosmetic suppressing tackiness feeling and having soft touch feeling free from sense of incompatibility and excellent controllable property of hair.

SOLUTION: This hair cosmetic comprises a cationic or amphoteric polymer comprising (A) 10-39 wt.% unit derived from an unsaturated monomer and having an ionic property and (B) 61-90 wt.% unit derived from a polyether group-containing unsaturated monomer represented by the formula [R1 is hydrogen atom or methyl group; R2 is a saturated alkyl group having 1-4 carbon atoms, phenyl group or hydrogen atom; R3 is a saturated alkyl group having 1-3 carbon atom; (m), (n) and (p) are each an integer of 0-100 and sum of (m+n+p) is an integer of 12-100] and has 10,000 to 1,500,000 weight average molecular weight.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

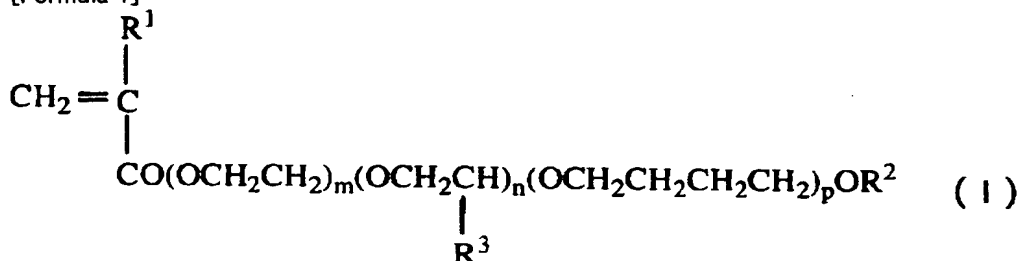
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Hair cosmetics characterized by containing (Unit B) 61-90% of the weight of the polyether radical content partial saturation monomer origin shown by the (Unit A) 10-39 % of the weight which is the partial saturation monomer origin and has ionicity, and the following general formula (I), and containing the polymer of the cationicity or both the ionicity whose weight average molecular weight is 10,000-1,500,000.

[Formula 1]



(The alkyl group of the saturation in which, as for R1, a hydrogen atom or a methyl group, and R2 have 1-4 carbon atoms, a phenyl group or a hydrogen atom, the alkyl group of the saturation in which R3 has 1-3 carbon atoms, and m, n and p show the integer of 0-100 among a formula (I), respectively, and the sum of m, n, and p is the integer of 12-100.)

[Claim 2] Hair cosmetics according to claim 1 which the unit (A) consists of in cationicity.

[Claim 3] Hair cosmetics according to claim 1 by which the unit (A) is constituted from both ionicity unit.

[Claim 4] Hair cosmetics according to claim 1 by which the unit (A) is constituted from two sorts of units of a cationic unit and an anionic unit.

[Claim 5] Hair cosmetics according to claim 1 by which the unit (A) is constituted from three sorts of units of a cationic unit, an anionic unit, and both the ionicity unit.

[Claim 6] Hair cosmetics according to claim 3 or 5 both whose ionicity unit is a unit of the acrylate origin which has carboxy betaine structure or sulfobetaine structure (meta).

[Claim 7] Hair cosmetics given in any of claims 1-6 the rate of whose is 29 or less % of the weight contain the unit (C) of the other polymerization nature partial saturation monomer origins, and they are.

[Claim 8] Hair cosmetics according to claim 7 which are the units of the alkyl (meta) acrylate origin in which 30 - 100% of the weight of a unit (C) has the alkyl group of carbon numbers 1-24.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hair cosmetics containing the specific ionicity polymer which has a polyether radical content partial saturation monomer as a constituent in detail about hair cosmetics. The hair cosmetics of this invention have the settlement nature of a flexible feel without sense of incongruity, and natural hair.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a polymer used for a charge for a haircut, an acrylic acid, a methacrylic acid, the anionic polymer (JP,49-14647,A —) which is the copolymer which uses the neutralization object of vinyl carboxylic acids, such as a crotonic acid, as a hydrophilic component The Nonion system polymer which is the copolymer which uses vinyl pyrrolidone, such as JP,3-206023,A, etc. as a hydrophilic component (JP,59-217708,A etc.), The dipolar ion polymer which is the copolymer which uses the carboxy betaine section as a hydrophilic component is known (JP,51-9732,A, JP,55-104209,A, JP,61-258804,A, JP,2-30110,A), and is used widely.

[0003] However, in order that each above-mentioned ionicity polymer may form a firm film, its feeling of a result is hard and it has the sense of incongruity at the time of the result which depends on these films existing further. On the other hand, although the attempt which adds a plasticizer, fats and oils, silicone oil, these derivatives, etc. to each above-mentioned ion polymer, and gives flexibility to it is also performed, when a plasticizer etc. is little, flexibility is inadequate, and when a plasticizer etc. is put in too much, the oil dirt to a hand or clothes is caused.

[0004] In order that these people might solve the above-mentioned trouble, they have set nature and proposed the hair cosmetics constituent which comes to contain the polyether radical content polymer of the amount of specification as resin which gives a flexible feel (JP,7-285831,A).

[0005] However, there is no sense of incongruity further with changes of epidemia, moreover, it is good and an above-mentioned polyether radical content polymer is [the hair cosmetics into which the style of hair is changed freely are called for, and] inadequate [natural raw / of hair / and a ball] in recent years.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned actual condition, and the purpose presses down a feeling of stickiness and, moreover, is to offer the hair cosmetics which have the settlement nature of a flexible feel without sense of incongruity, and the outstanding hair.

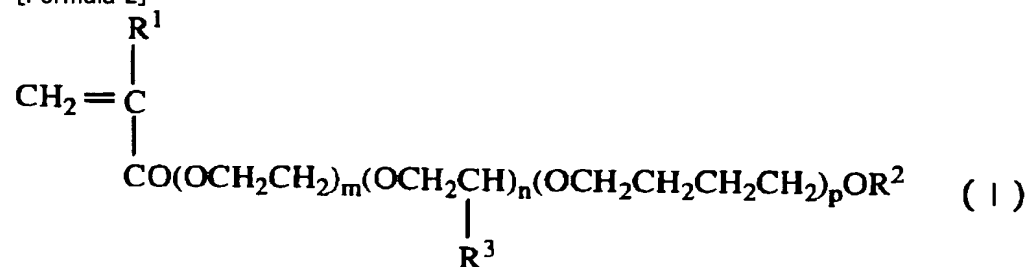
[0007]

[Means for Solving the Problem] If this invention persons were based on the specific polymer which has the cation or both the ionicity which improve invention of a publication further to JP,7-285831,A, and are acquired by limiting the number of polyether radicals, and the presentation of a polymer, they acquired knowledge that the above-mentioned purpose can be attained easily, and resulted in completion of this invention.

[0008] That is, the summary of this invention contains (Unit B) 61-90% of the weight of the polyether radical content partial saturation monomer origin shown by the (Unit A) 10-39 % of the weight which is the partial saturation monomer origin and has ionicity, and the following general formula (I), and consists in the hair cosmetics characterized by containing the polymer of the cationicity or both the ionicity whose weight average molecular weight is 10,000-1,500,000.

[0009]

[Formula 2]



[0010] (The alkyl group of the saturation in which, as for R1, a hydrogen atom or a methyl group, and R2 have 1-4 carbon atoms, a phenyl group or a hydrogen atom, the alkyl group of the saturation in which R3 has 1-3 carbon

atoms, and m, n and p show the integer of 0-100 among a formula (I), respectively, and the sum of m, n, and p is the integer of 12-100.)

[0011]

[Embodiment of the Invention] The polymer of the cationicity used for the hair cosmetics of this invention or both ionicity contains the unit (B) of the polyether radical content partial saturation monomer origin shown by the unit (A) which is the partial saturation monomer origin and has ionicity, and said general formula (I), and contains the unit (C) of the other polymerization nature partial saturation monomer origins by request.

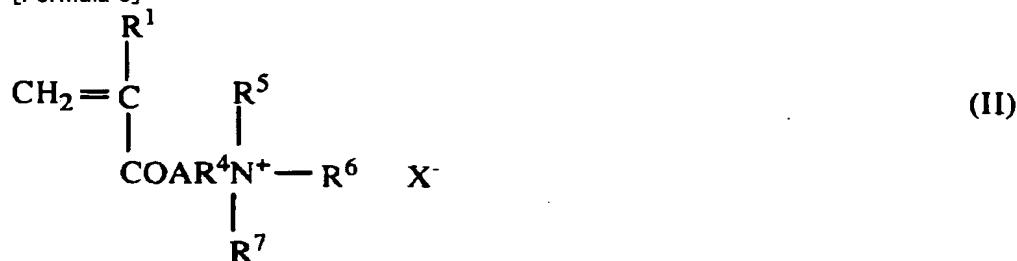
[0012] First, the above-mentioned unit (A) is explained. Although a cationic unit or both the ionicity unit can constitute a unit (A) from a viewpoint of the ionicity which it has, configuration ** of it can also be carried out in two sorts of units of a cationic unit and an anionic unit. In this case, the ionicity acquired is both ionicity as the whole polymer. Moreover, a unit (A) can also consist of three sorts of units of a cationic unit, an anionic unit, and both the ionicity unit.

[0013] The above-mentioned ionicity of a unit (A) may be based on the denaturation processing in copolymerization besides in the case of being based on the partial saturation monomer used as a raw material. And the following compound is mentioned as a partial saturation monomer which constitutes a unit (A).

[0014] (a) Cationic partial saturation monomer : as a cationic partial saturation monomer, the diaryl dialkyl ammonium compound (however, the carbon numbers of an alkyl group are 1-12) which are the derivative of the acrylic acid shown by the following general formula (II) (meta) and the ammonium derivative of an allyl compound is mentioned, for example.

[0015]

[Formula 3]



[0016] (the inside of a formula (II), and R1 — the alkyl group of carbon numbers 1-4 and R7 show a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-12, benzyl, or fatty-acid-ester residue, and, as for a hydrogen atom or a methyl group, and R4, in the alkylene group of carbon numbers 1-4, and R5 and R6, A shows an opposite anion, respectively, as for -O-radical or -NH-radical, and X-.)

[0017] As an example of the quaternary ammonium of the cationic partial saturation monomer shown by the general formula (II) N-(meta) acryloyloxyethyl - N, N, and N-trimethylammonium, N-(meta) acryloyl aminopropyl - N, N, and N-trimethylammonium, N-(meta) acryloyloxyethyl-N and N-dimethyl N-ethylammonium, N-(meta) acryloyloxyethyl-N and N-dimethyl, N-benzyl ammonium, N-(meta) acryloyloxyethyl-N and N-diethyl-N-methyl carboxy ethylammonium etc. is mentioned. As an example of an opposite anion KURORU ion, bromine ion, methyl sulfate ion, ethyl sulfate ion, lactic-acid ion, etc. are mentioned.

[0018] and as an example of the cationic partial saturation monomer shown by the general formula (II) N-(meta) acryloyloxyethyl - N, N, and N-trimethylammonium chloride, N-(meta) acryloyl aminopropyl - N, N, and N-trimethylammonium chloride, N-(meta) acryloyloxyethyl-N and N-dimethyl N-ethylammonium ethyl sulfate, N-(meta) acryloyloxyethyl-N and N-dimethyl, N-benzyl ammoniumchloride, N-(meta) acryloyloxyethyl-N, and N-diethyl-N-methyl carboxy ethyl ammonium chloride etc. is mentioned.

[0019] It can replace with the above-mentioned cationic partial saturation monomer, the amine derivative of an acrylic acid, amide derivative, or diaryl monoalkyl amine compound shown by the following general formula (III) which is each precursor (meta) can be used, and the cation-ized polymer can also be obtained by making the neutralization or the cation-ized agent by the acid react after copolymerization.

[0020] as a cation-ized agent — halogenation benzyl compound; monobromoacetic acid methyls, such as alkyl halide compound; benzyl chloride, such as methyl chloride, ethyl chloride, lauryl chloride, methyl iodide, and a butyl star's picture, monochloroacetic acid ethyl, mono-KURORU ethyl propionate, etc. — mono— dialkyl sulfuric-acid compounds, such as a halogenation fatty-acid-ester compound; dimethyl sulfate and a diethyl sulfate, etc. are mentioned.

[0021]

[Formula 4]



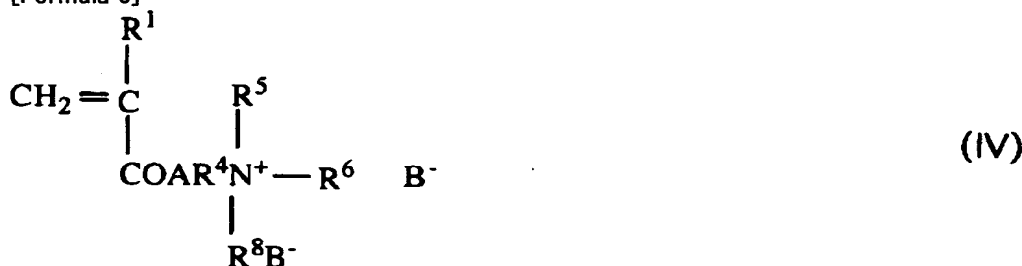
[0022] (R1, R4-R6, and A have the same semantics as a formula (II) among a formula (III).)

[0023] As an example of the partial saturation monomer shown by the general formula (III), dimethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, diethylamino propyl (meta) acrylamide, etc. are mentioned.

[0024] (b) Both ionicity partial saturation monomer : a car ionicity partial saturation monomer is a partial saturation monomer which has cationicity and both the anionic ionicity radical in the same molecule, for example, the derivative of the acrylic acid shown by the following general formula (IV) (meta) is mentioned.

[0025]

[Formula 5]



[0026] (Among a formula (IV), in a hydrogen atom or a methyl group, R4, and R8, the alkylene group of carbon numbers 1-4, and R5 and R6 show the alkyl group of carbon numbers 1-4, and, as for R1, A shows -COO- or -SO3-, respectively, as for a -O-radical or a -NH-radical, and B-.)

[0027] As an example of the partial saturation monomer shown by the general formula (IV), N-(meta) acryloyloxyethyl-N and N-dimethylammonium-N-methyl carboxylate, N-(meta) acryloyl aminopropyl, N, and N-dimethylammonium-N-methyl carboxylate, N-(meta) acryloyloxyethyl-N, and N-diethyl ammonium-propanesulfonate etc. is mentioned.

[0028] It replaces with both the above-mentioned ionicity partial saturation monomer, and after copolymerizing the amine derivative or amide derivative of an acrylic acid shown by said general formula (III) which is the precursor (meta), the polymer which the both-sexes-ized agent was made to react and was dipolar-ion-ized can also be obtained.

[0029] as a both-sexes-ized agent — phospha[, such as lactone; propane ape tons of for example, monobromoacetic acid sodium, a monochloroacetic acid potassium, a mono-KURORU propionic-acid lithium, monochloroacetic acid, and mono-halogenation fatty acids, such as a neutralization object with ammonia, 2-amino-2-methyl-1-FUROPA Norian, triethanolamine, etc., such as salt; propiolactone, / ape ton; PUROPIO] — phospha[, such as id,] — the id — a kind etc. is mentioned.

[0030] (c) Concomitant use with a cationic partial saturation monomer and an anionic partial saturation monomer : besides using (b) both the above-mentioned ionicity partial saturation monomer as an approach of giving both ionicity to a polymer, a cationic partial saturation monomer and an anionic partial saturation monomer can be used together, and the approach of copolymerizing can also be taken. In this case, the above-mentioned (a) cationic partial saturation monomer is used as a cationic partial saturation monomer.

[0031] As an anionic partial saturation monomer used together, for example An acrylic acid (meta), unsaturated-carboxylic-acid monomer; partial saturation polybasic acid anhydrides (for example, a succinic anhydride —), such as a maleic acid, a maleic anhydride, an itaconic acid, a fumaric acid, and a crotonic acid Half ester of phthalic anhydride etc. and hydroxyl content (meta) acrylate, such as hydroxyethyl (meta) acrylate and hydroxypropyl (meta) acrylate; A styrene sulfonic acid, The monomer which has sulfonic groups, such as sulfoethyl (meta) acrylate; the monomer which has phosphoric-acid radicals, such as acid phosphooxy ethyl (meta) acrylate and 3-chloro 2-acid phosphooxy propyl (meta) acrylate, is mentioned.

[0032] It can as or part-neutralize or perfect neutralize, and an acid can be used for the above-mentioned anionic partial saturation monomer, and while it has been an acid, after presenting copolymerization, it can be part-neutralized or perfect neutralized. As a base object used for neutralization, amine compounds, such as alkali-metal hydroxides, such as a lithium hydroxide, a potassium hydroxide, and a sodium hydroxide, aqueous ammonia, Monod, G, the Tori-ethanolamine, triethylamine, a morpholine, aminomethyl propanol, and an aminoethyl propanediol, etc. are mentioned, for example.

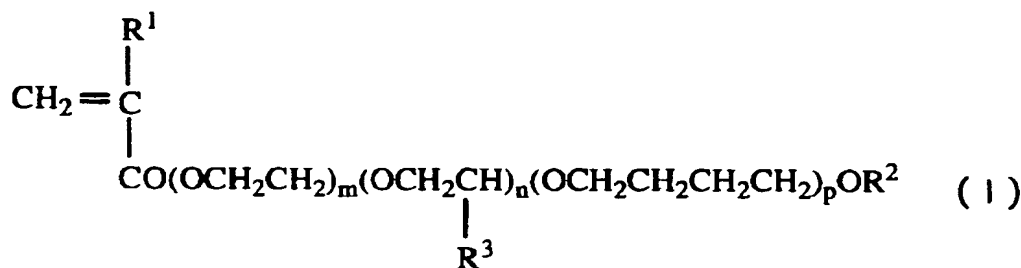
[0033] As for the rate of an use rate of a cationic partial saturation monomer and an anionic partial saturation monomer, it is desirable that it is the range of 1 / 10 - 10/1 in the mole fraction.

[0034] The amount of the ionicity partial saturation monomer used which constitutes a unit (A) is used ten to 39% of the weight. The compatibility over hair and the solubility over water become inadequate at less than 10%.

[0035] Next, the aforementioned unit (B) is explained. A unit (B) originates in the polyether radical content partial saturation monomer shown by the following general formula (I).

[0036]

[Formula 6]



[0037] (The alkyl group of the saturation in which, as for R¹, a hydrogen atom or a methyl group, and R² have 1-4 carbon atoms, a phenyl group or a hydrogen atom, the alkyl group of the saturation in which R³ has 1-3 carbon atoms, and m, n and p show the integer of 0-100 among a formula (I), respectively, and the sum of m, n, and p is the integer of 12-100.)

[0038] In a general formula (I), the range of total of a polyether radical of m, n, and p is 15-100 preferably. Although flexibility is given when there is less total of m, n, and p than 12, a feeling of stickiness becomes strong more. On the other hand, when total of m, n, and p exceeds 100, since it does not improve greatly and composition of the partial saturation monomer concerned with high purity becomes difficult, the grant effectiveness of flexibility is disadvantageous.

[0039] The polyether radical content partial saturation monomer shown by the general formula (I) can be obtained by the esterification reaction of a polyether compound and an acrylic acid (meta). It is also possible to replace with the partial saturation monomer which has a polyether radical, to present copolymerization in the form of the acrylic acid which is the precursor (meta), and to carry out the esterification reaction of the polyether compound after that.

[0040] The polyether radical content partial saturation monomer shown by the general formula (I) can come to hand also as a commercial item, and is series[various]-ized by the value of m, n, and p of a polyether. For example, goods, such as "ME-100", are marketed [Chemistry / Kyoeisha] from "light ester 041MA" and Nippon Oil & Fats Co., Ltd., and are marketed [Shin-Nakamura Chemical / "BUREMMA PME-4000", "55PET-800", "NKH-5050", and / Co., Ltd.] from "NK ester 14G", "NK ester 23G", and Toho Chemical Industry Co., Ltd.

[0041] The amount of the polyether radical content partial saturation monomer used which constitutes a unit (B) is 61 - 90 % of the weight to the total quantity with the partial saturation monomer which constitutes a unit (A). When there is less above-mentioned amount used than 61 % of the weight, the level asked for the flexibility of the polymer obtained is not reached, but when adapted for hair, sense of incongruity surely remains. On the other hand, when the above-mentioned amount used exceeds 90 % of the weight, the rate of the above-mentioned ionicity partial saturation monomer decreases, and the compatibility over hair falls.

[0042] As a polymerization nature partial saturation monomer of others which constitute the aforementioned unit (C), the alkyl ester of an acrylic acid or a methacrylic acid is mentioned.

[0043] As an example of the above-mentioned polymerization nature partial saturation monomer Methyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, tertiary butyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, tridecyl (meta) acrylate, Cetyl (meta) acrylate, palmityl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, The alkyl (meta) acrylate which has the alkyl group of the saturation of the carbon numbers 1-24, such as behenyl (meta) acrylate and oleyl (meta) acrylate, and partial saturation is mentioned.

[0044] Moreover, vinyl system partial saturation monomers, such as aromatic series system partial saturation monomer, N-vinyl pyrrolidone, such as acrylic-acid (meta) derivative; styrene, such as hydroxyethyl (meta) acrylate, butoxy butyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, and diacetone acrylamide, and vinyltoluene, and vinyl acetate, etc. are mentioned to others.

[0045] In the above, it is desirable that the alkyl ester of an acrylic acid (meta) is used suitably, and uses it at 30 - 100% of the weight of a rate in other polymerization nature monomers.

[0046] The amount of the partial saturation monomer used of others which constitute a unit (C) is preferably made into 29 or less % of the weight, and the minimum is usually made into 0.1 % of the weight. When the above-mentioned amount used exceeds 29 % of the weight, since a unit (A) and the rate of (B) fall, a desired soft feel is not acquired inevitably.

[0047] The copolymerization reaction of the partial saturation monomer for obtaining the polymer of the aforementioned cationicity or both ionicity can be performed by the radical polymerization method a bulk-polymerization method, a solution polymerization method, a suspension-polymerization method, an emulsion-polymerization method, etc. are well-known. A solution polymerization method is adopted in the desirable mode of this invention. And the polymerization nature partial saturation monomer of the specified quantity is dissolved in a solvent, a polymerization initiator is added, and it is carried out to 50-120 degrees C by the approach of carrying out heating churning under a nitrogen air current.

[0048] As a polymerization initiator, azo compounds, such as peroxide; azobisisobutyronitrils, such as a benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, and azobis dimethylvaleronitrile, are mentioned, for example. As a solvent, acetic ester, such as ketones; methyl acetate, such as alcohols; acetones, such as a water; methanol, ethanol, isopropanol, ethylene glycol, and butyl cellosolve, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, and ethyl acetate, is

desirable, and these solvents may carry out mixed use of the two or more sorts suitably. The amount of the solvent used has the desirable amount from which the polymer concentration of a generation copolymer solution becomes 10 - 65 % of the weight.

[0049] Although it is common that a monomer and a polymerization initiator make the all classes and whole quantity exist in a polymerization system from the time of polymerization initiation on the occasion of a polymerization, the division addition approach can also be used about those classes and/or amounts. The molecular weight of the copolymer obtained needs to be the range of 10,000-1,500,000 at weight average molecular weight. Control of molecular weight can be performed by [, such as use of chain transfer agents, such as the amount of the solvent used with chain transfer nature, such as polymerization temperature, a class of polymerization initiator and an amount, ethanol, and isopropanol, butyl mercaptan, and lauryl mercaptan,] choosing polymerization conditions suitably.

[0050] As mentioned above, in this invention, the precursor of an ionicity partial saturation monomer is used, after copolymerization, it can process by the cation-ized agent and/or the both-sexes-ized agent, and an ionicity polymer can be obtained. 70 - 130% of the equimolecular amount of a stoichiometry of the amount of the both-sexes-ized agent in this case or the cation-ized agent used is desirable. Moreover, when the both-sexes-ized agent which carries out the byproduction of the salts, such as for example, monobromoacetic acid sodium and a monochloroacetic acid potassium, to a dipolar ion-ized reaction is used, if needed, separation removal of the byproduction salt may be carried out by filtration, centrifugal separation, etc., and a dissolved salt may be further removed by ion exchange treatment (refer to JP,55-104209,A and JP,61-258804,A).

[0051] The manufactured polymer solution may be used for the obtained ionicity polymer as it is, and the solid-like polymer collected from the manufactured polymer solution may be used for it. A solid-like polymer is easily recoverable by approaches, such as evaporation removal of a solvent, or addition of a poor solvent. Moreover, the odor improvement of an ionicity polymer made if needed can be made in the solution condition by the adsorption treatment by adsorbents, such as activated carbon besides [the solvent of an odor component] azeotropy distilling out, activated clay, and a zeolite, etc. moreover — a solid state — warming — the extract by solvents, such as reduced pressure removal and ether, etc. can perform.

[0052] The hair cosmetics of this invention are characterized by containing the ionicity polymer obtained as mentioned above. And the hair cosmetics of this invention can take various gestalten (constituent) according to the class of medium for cosmetics used since an ionicity polymer is contained. Specifically, the hair set agent which does not carry out shampoo removal is mentioned after use of the hair cosmetics which carry out shampoo removal after use of a shampoo, a rinse, a treatment, permanent wave liquid, etc., mascara, aerosol method hair spray, pump method hair spray, a foamy charge for a haircut, a setting lotion, liquid pomade, hair gel, a hair cream, hair oil, etc. In this invention, the hairdressing cosmetics which do not carry out shampoo removal after use are desirable.

[0053] The content of an ionicity polymer has 0.1 - 10% of the weight of the desirable range to the medium for cosmetics. When the effectiveness of an ionicity polymer [in / when there are few contents than 0.1 % of the weight / this invention] is not fully demonstrated but exceeds 10 % of the weight, the coating weight of the polymer of this invention to hair will increase, and the effectiveness of the ionicity polymer in this invention will be checked on the contrary.

[0054] The above-mentioned medium for cosmetics means the liquefied gas and gas which are used as the solvent which constitutes the hair cosmetics of said various gestalten, and propellants. As a solvent, there are hydrophobic solvents, such as hydrophilic solvents, such as alcohols of monovalence, such as ethyl alcohol besides water, isopropyl alcohol, and ethylene glycol, and bivalence, isoparaffin, and annular silicone. As a liquefied gas, there are liquefied petroleum gas, wood ether, halogenated hydrocarbon, etc., and there are choke damp, nitrogen gas, etc. as gas.

[0055] Furthermore, addition use of the well-known additive may be carried out at the hair cosmetics of this invention, for example, coloring agents, such as an anionic surface active agent, a cationic surface active agent, a nonionic surface active agent, both ionic surfactants, a foam increasing agent, a thickener, an opacifier, a silicone system polymer, its chemical modification object, fats and oils, a moisturizer, a plasticizer, a color, and a pigment, a germicide, perfume, etc. are mentioned.

[0056] It is desirable at the point of controlling stickiness of the ionicity polymer which uses especially a silicone system polymer and its chemical modification object by this invention in the above, and giving a still softer feel. These silicone system polymers are usually preferably used in 1 - 40% of the weight of the range 0.1 to 100% of the weight to an ionicity polymer. Here, a suitable silicone system polymer is a polymer of a non-volatile in which significant vapor pressure is not shown, and has the viscosity of about five to 1,000,000 centistokes at 25 degrees C. There are the poly alkyl siloxane, the poly aryl siloxane, a poly alkyl aryl siloxane, a polyether siloxane copolymer, etc. in this silicone system polymer.

[0057]

[Example] Hereafter, the example of an experiment explains this invention more concretely. In addition, the section in the example of manufacture and % are expressed with weight criteria, and the section in an example and % are expressed with the weight criteria which carried out active principle conversion.

[0058] In the five-lot flask furnished with example of manufacture 1 reflux condenser, a dropping funnel, a thermometer, nitrogen installation tubing, and churning equipment The dimethylaminoethyl methacrylate 10 section, a polyethylene-glycol system methacrylate monomer (in "NK ester M-230G" by Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., and said general formula (I)) The compound 75 section which are an R1= methyl group, an R2 = methyl group, m= 23,

$n=0$, and $p=0$. The methyl methacrylate 15 section and the ethanol 100 section were put in, the 2,2'-azobisisobutyronitrile (it omits Following azobisisobutyronitrile) 0.2 section was added, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, the azobisisobutyronitrile 0.5 section was added 4 hours after, and copolymerization was performed further for 4 hours. In addition, the weight average molecular weight which used the polyethylene glycol as the standard substance and was measured by the gel PAMI nation chromatograph was 360,000.

[0059] Subsequently, 40% dehydrated ethanol solution of the 2-amino-2-methyl propanol neutralization object of the monochloroacetic acid of dimethylaminoethyl methacrylate and an equimolecular amount was dropped at the above-mentioned flask with the dropping funnel, further, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current for 8 hours, the both-sexes-sized reaction was performed, and the polymer solution of the 255 sections was obtained. Subsequently, it diluted with ethanol and the polymer solution of 30% of active principle contents of a polymer was obtained. The obtained polymer solution is set to "P-1." In addition, the above-mentioned result was shown in Tables 1 and 2 for reference.

[0060] In the same flask as the example 1 of example of manufacture 2 manufacture, the ethyl-sulfuric-acid salt 25 section of N-methacryloyl aminopropyl-N and N-dimethyl-N-ethylammonium, Polyethylene-glycol system methacrylate monomer (in "ME-100" by Toho Chemical Industry Co., Ltd., and said general formula (I)) The compound 75 section which are an R1 = methyl group, an R2 = methyl group, $m=22$, $n=0$, and $p=0$, the stearyl methacrylate 5 section, and the absolute alcohol 150 section were put in, the azobisisobutyronitrile 1.0 section was added, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and copolymerization was performed for 8 hours. In addition, the weight average molecular weight which used the polyethylene glycol as the standard substance and was measured by the gel PAMI nation chromatograph was 180,000. Moreover, the active principle of the polymer for which it asked like the example 1 of manufacture was 40%. Subsequently, it diluted with ethanol and the polymer solution of 30% of active principle contents of a polymer was obtained. The obtained polymer solution is set to "P-2."

[0061] In the same flask as the example 1 of example of manufacture 3 manufacture, the dimethylaminoethyl methacrylate 15 section, Polyethylene-glycol system methacrylate monomer (in "ME-100" by Toho Chemical Industry Co., Ltd., and said general formula (I)) The compound 75 section which are an R1 = methyl group, an R2 = methyl group, $m=22$, $n=0$, and $p=0$, the isobutyl methacrylate 10 section, and the absolute alcohol 100 section were put in, the azobisisobutyronitrile 0.1 section was added, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and copolymerization was performed for 8 hours. The weight average molecular weight of the obtained polymer was 540,000.

[0062] Subsequently, dimethylaminoethyl methacrylate and the monochloroacetic acid potassium 40% dehydrated ethanol suspension of equimolar were dropped at the flask with the dropping funnel, further, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and the amphoteric reaction was performed for 12 hours. After diluting the obtained ** tone suspension with ethanol, it filtered with the filter. And it let the obtained filtrate pass further at through and the column with which it filled up with the reproduced anion exchange resin ("diamond ion PA-416" by Mitsubishi Chemical, resin which permuted the system by dehydrated ethanol after playback) in the column with which reproduced cation exchange resin ("diamond ion PK-220" by Mitsubishi Chemical, resin which permuted the system by dehydrated ethanol after playback) was filled up. Subsequently, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out at 70 degrees C, solid content was adjusted, and the polymer solution of 30% of active principles was obtained. The obtained polymer solution is set to "P-3."

[0063] In the same flask as the example 1 of example of manufacture 4 manufacture, the N-methacryloxy-ethyl-N and N-dimethylammonium N-propanesulfonate 15 section, Polyethylene-glycol poly tetraethylene glycol system methacrylate monomer (in "BUREMMA 55PET-800" by Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., and said general formula (I)) An R1 = methyl group, an R2 = methyl group, $m=10$, $n=0$, the compound 75 section that is $p=5$, the isobutyl methacrylate 10 section, and the ethanol 150 section were put in, the azobisisobutyronitrile 1.0 section was added, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and copolymerization was performed for 8 hours. In addition, the weight average molecular weight which used the polyethylene glycol as the standard substance and was measured by the gel PAMI nation chromatograph was 220,000. Moreover, the active principle of the polymer for which it asked like the example 1 of manufacture was 40%. Subsequently, it diluted with ethanol and the polymer solution of 30% of active principle contents of a polymer was obtained. The obtained polymer solution is set to "P-4."

[0064] In the same flask as the example 1 of example of manufacture 5 manufacture, the dimethylaminoethyl methacrylate 15 section, The acrylic-acid 3 section, a polyethylene-glycol system methacrylate monomer (in "BUREMMA PME-4000" by Nippon Oil & Fats Co., Ltd., and said general formula (I)) The compound 77 section which are an R1 = methyl group, an R2 = methyl group, $m=99$, $n=0$, and $p=0$, the isobutyl methacrylate 5 section, and the ethanol 100 section were put in, the azobisisobutyronitrile 0.2 section was added, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and copolymerization was performed for 8 hours. The weight average molecular weight of the obtained polymer was 320,000. Subsequently, temperature was cooled to 50 degrees C, 40% dehydrated ethanol liquid of diethyl sulfates of dimethylaminoethyl methacrylate and equimolar was dropped at the flask with the dropping funnel, and the cation-sized reaction was further performed at 60 degrees C under the nitrogen air current for 6 hours. Subsequently, solid content was adjusted and the polymer solution of 30% of active principles was obtained. The obtained polymer solution is set to "P-5."

[0065] In the same flask as the example 1 of example of manufacture 6 manufacture, the dimethylaminoethyl

methacrylate 50 section, Polyethylene-glycol system methacrylate monomer (in "M-90G" by Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., and said general formula (I)) The compound 30 section which are an R1 = methyl group, an R2 = methyl group, m= 9, n= 0, and p= 0, the isobutyl methacrylate 20 section, and the ethanol 100 section were put in, the azobisisobutironitoriru0.2 section was added, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and copolymerization was performed for 8 hours. The weight average molecular weight of the obtained polymer was 120,000.

[0066] Subsequently, dimethylaminoethyl methacrylate and the monochloroacetic acid potassium 40% dehydrated ethanol suspension of equimolar were dropped at the flask with the dropping funnel, further, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and the amphoteric reaction was performed for 12 hours. After diluting the obtained ** tone suspension with ethanol, it filtered with the filter. And the obtained filtrate was processed with ion exchange resin (RIE) like the example 3 of manufacture. Subsequently, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out at 70 degrees C, solid content was adjusted, and the polymer solution of 30% of active principles was obtained. The obtained polymer solution is set to "P-6."

[0067] The dimethylaminoethyl methacrylate 50 section, the isobutyl methacrylate 50 section, and the absolute alcohol 150 section were put into the same flask as the example 1 of example of manufacture 7 manufacture, the azobisisobutironitoriru0.2 section was added, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and copolymerization was performed for 8 hours. The weight average molecular weight of the obtained polymer was 120,000. Subsequently, dimethylaminoethyl methacrylate and the monochloroacetic acid potassium 40% dehydrated ethanol suspension of equimolar were dropped at the flask with the dropping funnel, further, reflux heating was carried out at 80 degrees C under the nitrogen air current, and the amphoteric reaction was performed for 12 hours. After diluting the obtained ** tone suspension with ethanol, it filtered with the filter. And the obtained filtrate was processed with ion exchange resin (RIE) like the example 3 of manufacture. Subsequently, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out at 70 degrees C, solid content was adjusted, and the polymer solution of 30% of active principles was obtained. The obtained polymer solution is set to "P-7."

[0068]

[Table 1]

製造例	(A):不飽和単量体由来のイオン性を有する単位	(B):ポリエーテル基含有不飽和単量体由来の単位	(C):その他の重合性不飽和単量体由来の単位
P-1	ジメチルアミノエチルメタクリレートのベタイン化物 (19.4)	ポリエチレン glycol系メタクリレート 「NKエステルM-230G」 m=23,n=0,p=0 (67.2)	MMA (13.4)
P-2	N-メタクリロイルアミノプロピル N,N-ジメチル-N-エチルアンモニウム のヒド硫酸塩 (25)	ポリエチレン glycol系メタクリレート 「ME-100」 m=22,n=0,p=0 (70)	StMA (5)
P-3	ジメチルアミノエチルメタクリレートのベタイン化物 (19.3)	ポリエチレン glycol系メタクリレート 「ME-100」 m=22,n=0,p=0 (71.2)	i-BMA (9.5)
P-4	N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジ メチル-N-エチルアンモニウム-N-ブ ンシルホネート (15)	ポリエチレン glycol系メタクリレート 「ブレンマ-55PET-800」 m=10,n=0,p=5 (75)	i-BMA (10)
P-5	ジメチルアミノエチルメタクリレートのカチオン化物 (25.9) アクリル酸 (2.6)	ポリエチレン glycol系メタクリレート 「ブレンマ-PME-4000」 m=99,n=0,p=0 (67.1)	i-BMA (4.4)
P-6	ジメチルアミノエチルメタクリレートのベタイン化物 (57.8)	ポリエチレン glycol系メタクリレート 「M-90G」 m=9,n=0,p=0 (25.3)	i-BMA (16.9)
P-7	ジメチルアミノエチルメタクリレートのベタイン化物 (57.8)	—	i-BMA (42.2)

[0069]

[Table 2]

製造例	後変性の有無	重量平均分子量	希釈剤
P-1	両性化処理	360,000	イタノール 30wt%
P-2	無し	180,000	イタノール 30wt%
P-3	両性化処理 R I E処理	540,000	イタノール 30wt%
P-4	無し	220,000	イタノール 30wt%
P-5	カチオン化処理	320,000	イタノール 30wt%
P-6	両性化 R I E処理	120,000	イタノール 30wt%
P-7	両性化 R I E処理	120,000	イタノール 30wt%

[0070] When spray coating cloth use of the example 1 polymer solution "P-1" was carried out with the gestalt of the pump spray of the following formula at hair, the flexible result feel showed the good use feel without sense of incongruity. Moreover, finger through was good and good shampoo nature was shown (Table 8). In addition, about each evaluation approach, it mentions later.

[0071] As a result of using an example 2 - 5 polymer solutions "P-2", "P-3", "P-4", and "P-5" and a pump spray gestalt's as well as an example 1 estimating, the engine performance good as hair cosmetics was shown like "P-1" (Table 8).

[0072] As a result of using the example 1 of a comparison and 2 polymer solutions "P-6", and "P-7", respectively and a pump spray gestalt's as well as an example 1 estimating, the set force came out enough and was efficiently inadequate in respect of the flexible result feel of a certain thing, and the good use feel (Table 8).

[0073] When spray coating cloth use of the example 6 polymer solution "P-3" was carried out with the gestalt of the pump spray of the following formula at hair, few flexible result feels of stickiness showed the good use feel without sense of incongruity. Moreover, finger through was good and good shampoo nature was shown (Table 8).

[0074] The pump spray formula and the evaluation approach which were used in an above-mentioned example and the above-mentioned example of a comparison are as follows.

[0075]

[Table 3]

<ポンプスプレー処方>

成 分	重量部
ポリマー (有効成分として)	3
水	20
ポリ(オキシエチレン・ポリオキシプロピレン)・メチルポリシロキサン (東レダウコーニング・シリコン(株) 製「SH3749」)	20
エタノール	残部
合計	100

[0076] <evaluation approach (1)> flexibility: — straight hair (15cm and 1.3g) — the gestalt of a pump spray — hair — constant-rate spray coating cloth — carrying out — immediately — width of face of 2cm — preparing — drying — the constant temperature of 23 degrees C / 60%RH — it is left on the conditions of constant humidity. Next, it places on the susceptor of 65mm spacing, and bending and maximum load are measured for the center of a hair-bundle with constant speed. And the following criteria estimate.

[0077]

[Table 4]

最大荷重 50 g 未満	柔軟性が良好であり、ポリマー的な違和感が少ない。
最大荷重 50 ～ 100 g 未満	柔軟性はあるが、ポリマー的な違和感が残る。
最大荷重 100 g 以上	柔軟性が無く、ポリマーの違和感がある。

[0078] (2) after applying the sample solution (pump spray formula solution) by the 200-micron applicator on stickiness:polyester film — drying — the constant temperature of 23 degrees C / 60%RH — leave it on the conditions of constant humidity. Next, this sheet is cut in width of face of 1cm, a spreading side is stuck on a glass plate, it sticks by pressure and exfoliates in a constant pressure, and maximum load is measured. And the following criteria estimate.

[0079]

[Table 5]

最大荷重 1 g 未満	べたつきがない。
最大荷重 1 g 以上 40 g 未満	若干のべたつきを感じる。
最大荷重 40 g 以上	べたつきが強く感じられる。

[0080] (3) Finger through nature : carry out constant-rate spray coating cloth to hair with the gestalt of a pump spray, immediately, wind around a curler with a diameter of 2cm and dry straight hair (23cm and 2g). next, the hair removed from the curler — the constant temperature of 23 degrees C / 60%RH — it is left on the conditions of constant humidity and the existence of the connection at the time of letting a finger pass is evaluated to the following three-stage.

[0081]

[Table 6]

○	抵抗無く、スムーズに指が通る。
△	抵抗が若干あるが、指が通る。
×	指を通すにはかなりの抵抗がある。

[0082] (4) Shampoo nature : use the pump spray which contains 5% of the weight of a polymer as an active principle, and 10% water solution of 40-degree C the dodecyl alcohol ethoxy rate (3EO) / sulfate kept warm washes the hair which might be operated like the set force and which curled, and often rinse it with 40-degree C warm water. Viewing and finger's sense of touch estimate the polymer which remains to hair to the following three-stage after an air dried.

[0083]

[Table 7]

○	抵抗無く、スムーズに指が通る。
△	抵抗が若干あるが、指が通る。
×	指を通すにはかなりの抵抗がある。

[0084]

[Table 8]

	ポリマー	柔軟性 (最大荷重 : g)	べたつき (最大荷重 : g)	指通し性	洗髪性
実施例 1	P-1	25	10	○	○
実施例 2	P-2	10	10	○	○
実施例 3	P-3	10	30	○	○
実施例 4	P-4	30	20	○	○
実施例 5	P-5	30	5	○	○
実施例 6	P-3	10	3	○	○
比較例 1	P-6	90	3	△	○
比較例 2	P-7	150	0	×	○

[0085]

[Effect of the Invention] According to this invention explained above, a feeling of stickiness is pressed down, the hair cosmetics which moreover have the settlement nature of a flexible feel without sense of incongruity and the outstanding hair are offered, and worth of this invention is large.

[Translation done.]